

DERWENT-ACC-NO: 1990-325061

DERWENT-WEEK: 199043

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hydrochloric acid purificn - by adding hydrochloric acid  
contg. free chlorine and iron to reducing agent and  
storing basic anion exchange resin

PRIORITY-DATA: 1989JP-0054446 (March 6, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 02233503 A	September 17, 1990	N/A	000 N/A
JP 93069761 B	October 1, 1993	N/A	003 C01B 007/07

INT-CL (IPC): B01J041/04, C01B007/07

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02233503A

BASIC-ABSTRACT:

Hydrochloric acid contg. free chlorine and iron is added to reducing agent, or it is contacted with low activating active carbon of specific surface area up to 500 m<sup>2</sup>/g (up to 300 m<sup>2</sup>/g). After dechlorination, it is contacted with strong basic anion exchange resin. Pref. hydrochloric acid contg. free chlorine and iron is added to reducing agent. It is contacted with the active carbon of specific surface area up to 500 m<sup>2</sup>/g (up to 300 m<sup>2</sup>/g). After dechlorination, it is contacted with the anion exchange resin. Reducing agent is at least one of hydrazine, hydroxylamine hydrochloride, urea, or hydrogen peroxide. Low activating active carbon can be produced, e.g., by shortening activating time, at carbonisation temp. 500-600 deg.C, activating temp. 850-1000 deg.C.

USE/ADVANTAGE - Iron part in hydrochloric acid is not reduced until ferrous salt. So, deironing can be carried out by strong basic anion exchange resin.

Useful for industry.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

PAT-NO: JP402233503A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02233503 A

TITLE: PURIFICATION OF HYDROCHLORIC ACID

PUBN-DATE: September 17, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAKATOMI, HIROSHI

YAMAUCHI, SHINJI

OGAWA, KOJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

DAISO CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP01054446

APPL-DATE: March 6, 1989

INT-CL (IPC): C01B007/07

US-CL-CURRENT: 423/488, 423/DIG.1

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve purification efficiency by dechlorinating a hydrochloric acid containing free Cl and Fe component with a specific reducing agent and/or a lowly activated carbon and contacting the dechlorinated acid with a strongly basic anion exchange resin.

CONSTITUTION: Free Cl of a hydrochloric acid containing free Cl and Fe component is removed by mixing the hydrochloric acid with stoichiometric

amount

or less than stoichiometric amount (based on the free Cl) of a reducing agent (e.g. hydrazine, hydroxylamine hydrochloride or urea) or mixing the acid with a lowly activated carbon having a specific surface area of  $\leq 500 \text{ m}^2/\text{g}$  and filtering the mixture. When the free Cl concentration in the hydrochloric acid exceeds 10ppm, it is decreased to about 10ppm with the reducing agent and

then further decreased to  $\leq 1 \text{ ppm}$  with the lowly activated carbon. When the concentration of the obtained hydrochloric acid is  $\geq 15 \text{ wt. \%}$ , Fe component existing as  $\text{FeCl}$  ion is effectively adsorbed and removed by contacting with a strongly basic anion exchange resin.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-233503

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)9月17日

C 01 B 7/07

B 8518-4G

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全3頁)

⑮ 発明の名称 塩酸の精製方法

⑯ 特 願 平1-54446

⑰ 出 願 平1(1989)3月6日

⑱ 発 明 者 高 富 廣 志 大阪府富田林市五軒家2丁目15番14号

⑲ 発 明 者 山 内 信 次 大阪府堺市七道東町126番地の20

⑳ 発 明 者 小 川 浩 二 大阪府大阪市西淀川区御幣島2丁目11番地12-217

㉑ 出 願 人 ダイソー株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

㉒ 代 理 人 弁理士 門 多 透

## 明 細 書

1. 発明の名称 塩酸の精製方法

2. 特許請求の範囲

(1) 遊離塩素及び鉄分を含有する塩酸に、還元剤を添加するか又は比表面積 500 ml/g 以下の低賦活性炭を接触させて脱塩素処理を行った後、強塩基性陰イオン交換樹脂と接触させることを特徴とする塩酸の精製方法。

(2) 遊離塩素及び鉄分を含有する塩酸に還元剤を添加後、比表面積 500 ml/g 以下の低賦活性炭と接触させて脱塩素処理を行った後、強塩基性陰イオン交換樹脂と接触させることを特徴とする塩酸の精製方法。

(3) 還元剤がヒドラジン、塩酸ヒドロキシルアミン、尿素、過酸化水素より選ばれた少なくとも1種である請求項1もしくは請求項2に記載の塩酸の精製方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は遊離塩素及び鉄分を含有する塩酸の精

製方法に関するものである。

(従来の技術とその課題)

金属の洗浄液に使用された塩酸廃液は大部分塩化第一鉄として鉄分を含有している。このような塩酸を精製する場合、まず塩素ガスで第一鉄塩を第二鉄塩に酸化する。また有機化合物製造時に副生する塩酸中にも遊離塩素及び第二鉄塩を含む場合が多い。第二鉄塩であれば強塩基性陰イオン交換樹脂例えばQ型陰イオン交換樹脂で除去できるので、陰イオン交換樹脂保護のために、活性炭で遊離塩素を除去した後に樹脂塔に送る方法が行われている。すなわち活性炭による遊離塩素除去の目的は、陰イオン交換樹脂が遊離塩素により酸化され交換容量が低下するのを防ぐことや塩酸の着色を防ぐことであるが、このような活性炭による脱塩素処理を行った塩酸は鉄分が十分除去できないという問題点があった。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは以上の問題点を解決するため、鋭意検討を行った結果、濃度15重量%以上の塩酸に

含まれる鉄分は第二鉄であれば $\text{FeO}_4^{2-}$ イオンとして存在するので強塩基性陰イオン交換樹脂に吸着するが、通常の活性炭と接触すると活性炭の還元力で一部が第一鉄となり、陰イオン交換樹脂で鉄分を完全に除去できなくなることが判明した。

本発明は以上の知見に基いて完成されたものであってすなわち、遊離塩素及び鉄分を含有する塩酸に、還元剤を添加するか又は比表面積  $500 \text{ ml/g}$  以下の低賦活活性炭を接触させて脱塩素処理を行った後、強塩基性陰イオン交換樹脂と接触させることを特徴とする塩酸の精製方法である。また還元剤を添加後、上記低賦活活性炭を接触させてもよい。

本発明において用いられる活性炭は比表面積  $500 \text{ ml/g}$  以下、好ましくは  $300 \text{ ml/g}$  以下の低賦活活性炭であり、通常の平均約  $1000 \text{ ml/g}$  の比表面積を有する活性炭とは異なるものである。このような低賦活活性炭は炭化温度  $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 、水蒸気による賦活温度  $850 \sim 1000^\circ\text{C}$  にて通常の活性炭より例えば賦活時間を短縮する等の方法によ

り比表面積の増加を加減して製造することができ、また水蒸気賦活法に特に限定されず例えば亜鉛を使用する方法等他の賦活法によっても製造し得る。

この低賦活活性炭と塩酸との接触方法は特に限定されることなく、例えば低賦活活性炭の充填層に塩酸を通過させてもよく、塩酸と低賦活活性炭とを十分混合した後濾過してもよい。通常、塩酸中の遊離塩素が約  $10 \text{ ppm}$  程度であれば、このような低賦活活性炭により  $1 \text{ ppm}$  以下にまで脱塩素することができ、強塩基性陰イオン交換樹脂を損傷することがない。

また塩酸中の鉄分は第一鉄塩にまで還元されず第二鉄塩の形態を保っているため強塩基性陰イオン交換樹脂により効率のよい脱鉄を行うことができる。

本発明において使用される還元剤はヒドラジン、塩酸ヒドロキシルアミン、尿素、過酸化水素の少なくとも1種が好ましく、このような還元剤を用いることにより塩酸中への不純物の混入を避ける

ことができる。還元剤の添加量は遊離塩素に対し化学量論的量もしくはそれ以下でよく、還元剤が過剰にならないよう注意する。還元剤の添加量は遊離塩素自動分析計で測定しながら調節すればよい。

脱塩素処理は還元剤の添加又は低賦活活性炭のみによって行うことも可能であるが、被精製塩酸中の遊離塩素濃度が  $10 \text{ ppm}$  を越える場合は、あらかじめ還元剤を添加して  $10 \text{ ppm}$  程度にまで遊離塩素を除去した後、さらに低賦活活性炭により脱塩素処理を行う方法が工業的に好ましい。このように還元剤の添加により大部分の遊離塩素を還元し、残存する少量の遊離塩素を低賦活活性炭により除去すれば、活性炭の負荷を小にしその寿命を長くすることができる。

#### 実施例 1

直径  $25 \text{ mm}$ 、高さ  $500 \text{ mm}$  のガラスカラムに、あらかじめ塩酸で洗浄した低賦活活性炭（ヤシ殻炭を水蒸気賦活、比表面積  $130 \text{ ml/g}$ 、粒度  $12 \sim 40 \text{ mesh}$ ）を  $150 \text{ ml}$  充填した（第1塔）。また同形

のカラムに強塩基性陰イオン交換樹脂（商品名 アンバーライト I R A-400、ロームアンドハース社製） $150 \text{ ml}$  を充填した（第2塔）。遊離塩素  $32 \text{ ppm}$ 、鉄分  $42 \text{ ppm}$  を含む濃度  $27\%$  の塩酸を  $28^\circ\text{C}$  にて第1塔、第2塔の順にそれぞれ空間速度（ $\text{SV}$ ） $8 \text{ hr}^{-1}$  で下向流で通過させたところ、第2塔出口の塩酸中の遊離塩素  $0.3 \text{ ppm}$ 、鉄分は  $0.2 \text{ ppm}$  であった。

#### 比較例 1

実施例1の低賦活活性炭の代りに、あらかじめ塩酸で洗浄した粒状ヤシ殻活性炭（商品名 白鷺 W：武田薬品工業（株）製）を使用し他は同様にして、同じ塩酸の精製を行ったところ、第2塔出口の塩酸中の遊離塩素  $0.2 \text{ ppm}$ 、鉄分  $4.5 \text{ ppm}$  であった。この活性炭の比表面積を自動ポロシメーターオートボア9200（（株）島津製作所製）にて測定したところ  $1100 \text{ ml/g}$  であった。

#### 実施例 2

遊離塩素  $85 \text{ ppm}$ 、鉄分  $36 \text{ ppm}$  を含む濃度  $32\%$  の塩酸 1ℓ に  $15^\circ\text{C}$  の室温にて濃度  $1\%$  のヒドラジン

水溶液 6mlを添加し同温度にて10分間放置した。この塩酸の遊離塩素濃度は0.8ppmであった。次いでこの塩酸を実施例1と同様の強塩基性陰イオン交換樹脂充填カラムに空間速度(SV)10hr<sup>-1</sup>で下向流で通過させたところ樹脂筒出口の塩酸中の遊離塩素0.1ppm, 鉄分0.8ppmであった。

### 実施例3

遊離塩素108ppm, 鉄分 30ppmを含む濃度35%の塩酸 1ℓに、15℃にて濃度 1%の尿素水溶液 5mlを添加し同温度にて15分間放置した。この塩酸中の遊離塩素は 13ppmとなった。次いであらかじめ塩酸で洗浄した低賦活活性炭(比表面積 270 ml/g, 粒度12×40メッシュ) 150mlを充填した第1塔、及び実施例1と同じ第2塔を空間速度(SV)7hr<sup>-1</sup>で下向流で通過させたところ、第2塔出口の塩酸中の遊離塩素0.1ppm, 鉄分0.5ppmであった。

### (発明の効果)

本発明方法によれば、塩酸中の遊離塩素及び鉄分を除去する際、従来の活性炭にかえて、還元剤又は低賦活活性炭を使用し又はこれらを併用して

脱塩素処理を行うことにより、塩酸中の鉄分を第一鉄塩にまで還元することなく強塩基性陰イオン交換樹脂による効率のよい脱鉄を行うことができるので工業的に有用である。

出願人 ダイソー株式会社

代理人 弁理士 門多 透